



TITLE:

# 新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

AUTHOR(S):

水畑, 吉行

---

CITATION:

水畑, 吉行. 新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2020, 2019: 2-2

ISSUE DATE:

2020-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/251084>

RIGHT:

新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

Synthesis of Novel Low-coordinated Compounds of Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 水畑 吉行

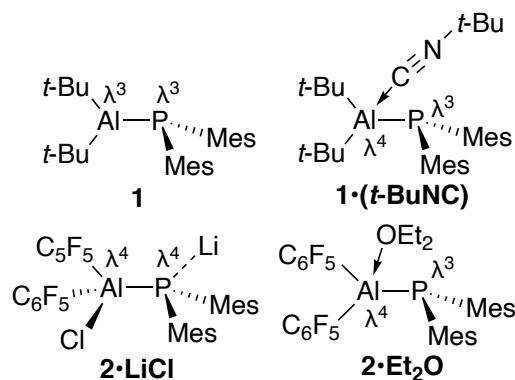
研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、筆者らがごく最近合成・単離することに成功した三配位アルミニウム–三配位リンからなる単結合化合物 ( $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマン) の性質に関する検証を行った。

13 族元素と 15 族元素のようにルイス酸とルイス塩基とが直接結合した化合物は、炭化水素や二酸化炭素などの小分子と有効な軌道相互作用を獲得できると考えられるため、通常変換が困難な小分子を我々が利用できる形に化学反応で変換する「小分子活性化反応」が期待できる。しかし、これらの結合の間には  $\pi$  性相互作用が働くため、ルイス酸とルイス塩基の機能は失活してしまう。実際、第二周期元素であるホウ素を含む化学種であるアミノボラン(N-B)やホスファニルボラン(P-B)がその結合の間に大きな相互作用を有し、二重結合性を示すことに対して、その高周期元素類縁体である  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマンは、その結合の伸長に起因して相互作用が減少するため、結合を有しながらも高いルイス酸とルイス塩基の機能を発現できると考えられる。しかし  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマンは、合成例が非常に限定されている上に、反応性の観点からの研究はほとんど行われていない。

合成に成功した  $\lambda^3, \lambda^3$ -ホスファニルアルマン類

**1** および **2** の電子状態を評価するために、構造最適化を Gaussian 09 [B3LYP-D3/6-31G(d)] に行った。その構造は、X 線結晶構造解析によって得られた構造をよく再現した。その構造を基に、NBO6.0 による結合の評価および TD 計算 [B3LYP-D3/6-311+G(d,p)//B3LYP-D3/6-31G(d)] による吸収スペクトルの解析を行った。



発表論文(謝辞あり)

- (1) Yanagisawa, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. Syntheses and Structures of Novel  $\lambda^3, \lambda^3$ -Phosphanalumanes Fully Bearing Carbon Substituents and Their Substituent Effects. *Inorganics* **2019**, 7, 132.
- (2) Fujimori, S.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N. A Mixed-Anion System Consisting of a Gernyl Anion and Anions Delocalized on Conjugated Carbon Ring Skeletons. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6284-6289.